



IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Domenico SANFILIPPO, et al.

GAU: 1714

SERIAL NO: 10/716,501

EXAMINER:

FILED: November 20, 2003

FOR: USE OF AN OXYGENATED PRODUCT AS A SUBSTITUTE OF GAS OIL IN DIESEL ENGINES

REQUEST FOR PRIORITY

COMMISSIONER FOR PATENTS  
ALEXANDRIA, VIRGINIA 22313

SIR:

- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number , filed , is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- ☐ Full benefit of the filing date(s) of U.S. Provisional Application(s) is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e): Application No. Date Filed
- ☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
Italy	MI2002A 002481	November 22, 2002

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☒ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. filed
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number  
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and
- ☐ (B) Application Serial No.(s)
- ☐ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,  
MAIER & NEUSTADT, P.C.  
Norman F. Oblon

Customer Number

22850

Tel. (703) 413-3000  
Fax. (703) 413-2220  
(OSMMN 05/03)

Frederick D. Vastine  
Registration No. 27,013



*Ministero delle Attività Produttive*  
*Direzione Generale per lo Sviluppo Produttivo e la Competitività*  
*Ufficio Italiano Brevetti e Marchi*  
*Ufficio G2*



Autenticazione di copia di documenti relativi alla domanda di brevetto per

**Invenzione Industriale**

N.  
**MI2002 A 002481**

*Si dichiara che l'unita copia è conforme ai documenti originali  
depositati con la domanda di brevetto sopraspecificata, i cui dati  
risultano dall'accluso processo verbale di deposito.*

**12 DIC. 2003**

Roma, li .....

IL DIRIGENTE  
*Paola Giuliano*  
**Dessa Paola Giuliano**

## AL MINISTERO DELLE ATTIVITÀ PRODUTTIVE

UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI - ROMA

DOMANDA DI BREVETTO PER INVENZIONE INDUSTRIALE, DEPOSITO RISERVE, ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO

MODULO A



## A. RICHIEDENTE (I)

1) Denominazione ENI S.p.A.  
Residenza ROMA - P.le E. Mattei, 1 codice 00905811000  
2) Denominazione SNAMPROGETTI S.p.A.  
Residenza S.DONATO MIL.SE - V.le A.De Gasperi,16 codice 00778450155

## B. RAPPRESENTANTE DEL RICHIEDENTE PRESSO L'U.I.B.M.

cognome nome BORDONARO Salvatore e ALTRI cod. fiscale 07562850151  
denominazione studio di appartenenza ENITECNOLOGIE S.p.A. - BREVETTI E LICENZE  
via F. MARITANO n. 26 città S.DONATO MIL.SE cap 20097 (prov) MI

C. DOMICILIO ELETTIVO destinatario VEDI SOPRA

via F.MARITANO n. 26 città S.DONATO MIL.SE cap 20097 (prov) MI

## D. TITOLO

classe proposta (sez/cl/sci) G07C gruppo/sottogruppo      /      /     

"UTILIZZO DI PRODOTTO OSSIGENATO COME SOSTITUTO DEL GASOLIO NEI  
MOTORI DIESEL"

ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO: SI ☐ NO ☐SE ISTANZA: DATA      /      /      N° PROTOCOLLO     

## E. INVENTORI DESIGNATI

cognome nome  
1) SANFILIPPO Domenico 3) MARCHIONNA Mario  
2) PATRINI Renata 4)     

## F. PRIORITÀ

nazione o organizzazione	tipo di priorità	numero di domanda	data di deposito	allegato S/R
1) <u>NESSUNA</u>	<u>    </u>	<u>    </u>	<u>    </u> / <u>    </u> / <u>    </u>	<input type="checkbox"/>
2) <u>    </u>	<u>    </u>	<u>    </u>	<u>    </u> / <u>    </u> / <u>    </u>	<input type="checkbox"/>

## SCIOGLIMENTO RISERVE

Data N° Protocollo

G. CENTRO ABILITATO DI RACCOLTA COLTURE DI MICROORGANISMI, denominazione     

## H. ANNOTAZIONI SPECIALI

## DOCUMENTAZIONE ALLEGATA

N. es.	PROV	RIS	DESCRIZIONE
Doc. 1) <u>2</u>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	riassunto con disegno principale, descrizione e rivendicazioni (obbligatorio 1 esemplare) ....
Doc. 2) <u>0</u>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	disegno (obbligatorio se citato in descrizione, 1 esemplare) .....
Doc. 3) <u>2</u>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<del>documenti di riferimento</del> riferimento procura generale .....
Doc. 4) <u>1</u>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	designazione inventore .....
Doc. 5) <u>0</u>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	documenti di priorità con traduzione in italiano .....
Doc. 6) <u>0</u>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	autorizzazione o atto di cessione .....
Doc. 7) <u>0</u>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	nominativo completo del richiedente .....

## SCIOGLIMENTO RISERVE

Data N° Protocollo

8) attestati di versamento, totale Euro 162,69.- (Centosessantadue/69)

obbligatorio

COMPILATO IL 21/11/2002FIRMA DEL(I) RICHIEDENTE(I) IL MANDATARIOCONTINUA SI/NO NOIng. Salvatore BORDONARODEL PRESENTE ATTO SI RICHIEDE COPIA AUTENTICA SI/NO SICAMERA DI COMMERCIO IND. ART. E AGR. DI MILANO MILANOcodice 113

VERBALE DI DEPOSITO

NUMERO DI DOMANDA

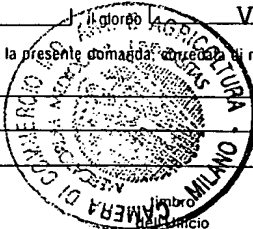
MI2002A 002481

Reg. A.

L'anno DUEMILADUEil giorno VENTIDUEdel mese di NOVEMBREil(i) richiedente(i) sopraindicato(i) ha(hanno) presentato a me sottoscritto la presente domanda: corredata di n. 00 fogli aggiuntivi per la concessione del brevetto sopraportato.

## I. ANNOTAZIONI VARIE DELL'UFFICIALE ROGANTE

      
DEPOSITANTE



      
UFFICIALE ROGANTE  
M. CORTONESI

DATA DI RILASCIO        /  /  

## L. RIASSUNTO

quale sostituto del gasolio nei motori diesel.



## M. DISEGNO

PB

## "UTILIZZO DI PRODOTTO OSSIGENATO COME SOSTITUTO DEL GASOLIO NEI MOTORI DIESEL"

ENI S.p.A.-Piazzale E.Mattei 1-Roma

MI 2002 A 0 0 2 4 8 1

SNAMPROGETTI S.p.A.- Viale De Gasperi 16-S.Donato Milanese-MI

### Descrizione

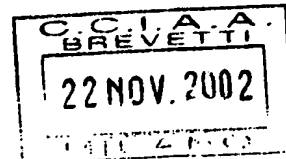
La presente invenzione si riferisce all'utilizzo di un prodotto ossigenato liquido in un motore diesel, in particolare ad un prodotto costituito da uno o più composti scelti fra determinati poliformali alchilici che hanno un effetto sulla riduzione delle emissioni del motore diesel.

I gas emessi da un motore diesel contengono sostanze tossiche come particolato (PM), ossidi di azoto ( $\text{NO}_x$ ), idrocarburi e aldeidi e monossido di carbonio (CO).

Queste sostanze sono responsabili dell'inquinamento atmosferico e causano problemi alla salute.

Per cercare di ridurre le emissioni del motore diesel sono state proposte diverse soluzioni, ad esempio l'utilizzo di marmitte catalitiche, tuttavia i problemi non sono risolti perché l'efficienza di tali marmitte non è totale.

Un'altra soluzione è rappresentata dall'utilizzo di componenti da aggiungere al gasolio in percentuali variabili (in genere minori del 20%); tra questi composti i prodotti ossigenati sono quelli che hanno dimostrato avere un effetto importante, legato soprattutto alla percentuale di ossigeno (M. Marchionna, R. Patrini, F.Giavazzi,



1

M.Sposini, P.Garibaldi, 16<sup>th</sup> World Petroleum Congress, Calgary, Vol.3, Inst. Petr. UK Publ., (2000)).

La correlazione percentuale di ossigeno e riduzione del particolato è messa in particolare evidenza nei lavori pubblicati da Miyamoto (SAE paper 980506 e SAE paper 2001-01-1819), Sirman (SAE 2000-01-2048), Vertin (SAE 1999-01-1508), Cheng (SAE 1999-01-3606).

E' inoltre noto che un'ulteriore riduzione delle emissioni di particolato avviene se il composto ossigenato non contiene legami carbonio-carbonio, come ad esempio metanolo e dimetiletere (DME).

Il metanolo presenta proprietà motoristiche scadenti (numero di cetano 5) e come tale non può essere usato.

Il DME ha ottime proprietà motoristiche (numero di cetano 76) ma il suo utilizzo come componente è impraticabile a causa del suo basso punto di ebollizione. L'utilizzo di DME implica infatti una modifica sostanziale sia del motore sia del sistema di stoccaggio a bordo del fuel essendo il dimetiletere gassoso a temperatura ambiente.

Sono noti utilizzi di DME puro o miscele DME/metanolo (US-6340003) o DME/metanolo/acqua (WO-00/05275) in quanto la presenza del DME garantisce l'operabilità del motore, ma comunque tutti i problemi che esistono per il DME puro, appena descritti in precedenza, sussistono anche per queste miscele.

Miyamoto nel SAE 2000-01-1819 descrive l'utilizzo del dimetossimetano (DMM) al 100 % ottenendo la riduzione totale del soot; l'estrema volatilità del DMM comporta però di nuovo problemi di stoccaggio e nella manipolazione del prodotto.

JB

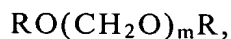
In generale, tutte queste soluzioni sono efficaci nel ridurre le emissioni ma comportano o l'introduzione di modifiche sostanziali sul sistema motoristico o notevoli problemi per quanto riguarda lo stoccaggio e la distribuzione del carburante alternativo.

E' perciò oggetto della presente invenzione la formulazione di un migliorato diesel fuel alternativo che superi decisamente i problemi appena descritti, mantenendo nel contempo gli aspetti benefici di riduzione delle emissioni.

E' stato ora trovato che l'utilizzo di un prodotto costituito da uno o più poliformali-dialchilici, come fuel al 100% nei motori diesel, abbassa drasticamente le emissioni di particolato dato l'elevato contenuto di ossigeno e l'assenza di legami carbonio-carbonio di tali componenti, permettendo di superare decisamente i problemi sopra descritti.

L'utilizzo di tale prodotto non comporta sostanziali modifiche del sistema di stoccaggio del fuel rispetto al sistema attualmente in uso.

Il prodotto ossigenato liquido, il cui utilizzo quale sostitutivo del gasolio nei motori diesel è l'oggetto dell'invenzione, è costituito da uno o più composti scelti fra i poliformali-dialchilici rappresentati dalla formula



dove R è una catena alchilica  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ ,

m è un numero intero uguale o maggiore di 2 e, preferibilmente, minore o uguale a 6,

n è un numero intero compreso fra 1 e 10, preferibilmente uguale a 1 o a 2.

AB

Detto prodotto presenta un numero di cetano superiore a 50.

Nella tabella A sottostante vengono riportati i dati di numero di cetano blending e dalla percentuale di ossigeno relativi alla serie metilica di questa classe di prodotti.

Tali componenti sono estremamente interessanti perché oltre a presentare un elevato numero di cetano ed un elevato contenuto di ossigeno (serie metile ca. 42-49 %, serie etile 30-43%), che favorisce la riduzione pressoché totale delle emissioni di particolato, sono derivabili da gas naturale, una materia prima di basso costo e assai disponibile.

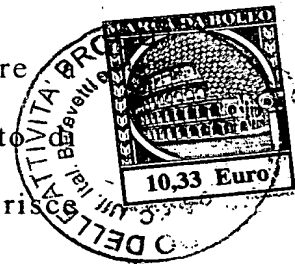


Tabella A

Composto	b.p (°C)	N° di cetano	% di ossigeno
$\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{O})_2\text{CH}_3$	105	63	45.2
$\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{O})_3\text{CH}_3$	156	78	47.0
$\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{O})_4\text{CH}_3$	202	90	48.1
$\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{O})_5\text{CH}_3$	242	100	48.9
$\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{O})_6\text{CH}_3$	280	104	49.5

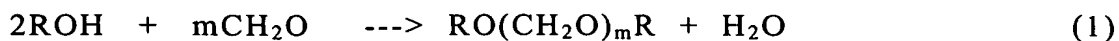
L'utilizzo di tali miscele sopprime quasi completamente le emissioni di particolato e di idrocarburi.

Inoltre, una così drastica riduzione delle emissioni di particolato consente di ottimizzare la combustione del motore permettendo anche una forte riduzione degli ossidi di azoto.

Riguardo alla preparazione dei poliformali-dialchilici  $\text{RO}(\text{CH}_2\text{O})_m\text{R}$  le vie di sintesi sono le seguenti:



B



Entrambe le reazioni avvengono con catalisi acida.

I poli-ossimetilen-dimetileteri si possono preparare a partire da metanolo e paraformaldeide ad elevate temperature (Helv. Chim. Acta 8, 64 (1925), Ann. 474, 213, (1929)); nel brevetto della Dupont US-2449469 i poliformali vengono preparati a partire da paraformaldeide e dal dialchilformale con acido solforico come catalizzatore (concentrazioni dell'acido intorno allo 0,1-2 % peso).

La stessa richiedente, con la domanda IT-MI99A001614, ha rivendicato un procedimento di preparazione di tali poliformali-dialchilici che, operando con concentrazioni anche molto basse di acidi solfonici, eventualmente sostituiti con alogeni, come catalizzatori, consente l'ottenimento di rese elevate in poliformali, a partire da formaldeide ed alcoli e/o dialchilformali; tale procedimento permette inoltre un semplice e funzionale recupero del catalizzatore dal prodotto di reazione e il suo riciclo nell'ambiente di reazione.

Nel seguito sono riportati esempi aventi lo scopo di meglio illustrare l'invenzione, essendo inteso che essa non deve essere considerata ad essi o da essi limitata.

#### Esempio 1

Un diesel fuel con la composizione riportata in Tabella B è stato provato su un motore, derivato dal 1910 jtd quattro cilindri FIAT munito di convertitore catalitico.

113

Tabella B

Composto	% peso
$\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{O})_2\text{CH}_3$	45
$\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{O})_3\text{CH}_3$	28
$\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{O})_4\text{CH}_3$	15
$\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{O})_5\text{CH}_3$	8
$\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{O})_6\text{CH}_3$	4

Il test su motore è stato condotto in condizioni statiche a 1500 rpm.

Le seguenti emissioni sono state misurate: idrocarburi, ossidi di azoto e particolato.

I seguenti valori di emissioni sono stati ottenuti dopo ottimizzazione del rapporto di ricircolo dei gas esausti.

$\text{NO}_x$  : 1.2 g/kwh

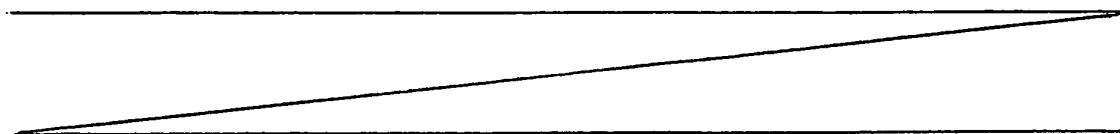
Particolato : 0.001 g/kwh

Idrocarburi : 0.3 g/kwh.

Tali emissioni sono molto ridotte e permettono di superare i limiti più stringenti previsti dalle regolamentazione per i prossimi anni, ad esempio il limite Euro V.

#### Esempio 2

L'esperimento 2 è stato condotto con le stesse modalità riportate nell'Esempio 1 ma su una miscela avente le caratteristiche riportate in Tabella C.



JPB

Tabella C

Composto	% peso
$\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{O})_2\text{CH}_3$	0.5
$\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{O})_3\text{CH}_3$	47.5
$\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{O})_4\text{CH}_3$	30.0
$\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{O})_5\text{CH}_3$	18.0
$\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{O})_6\text{CH}_3$	4.0

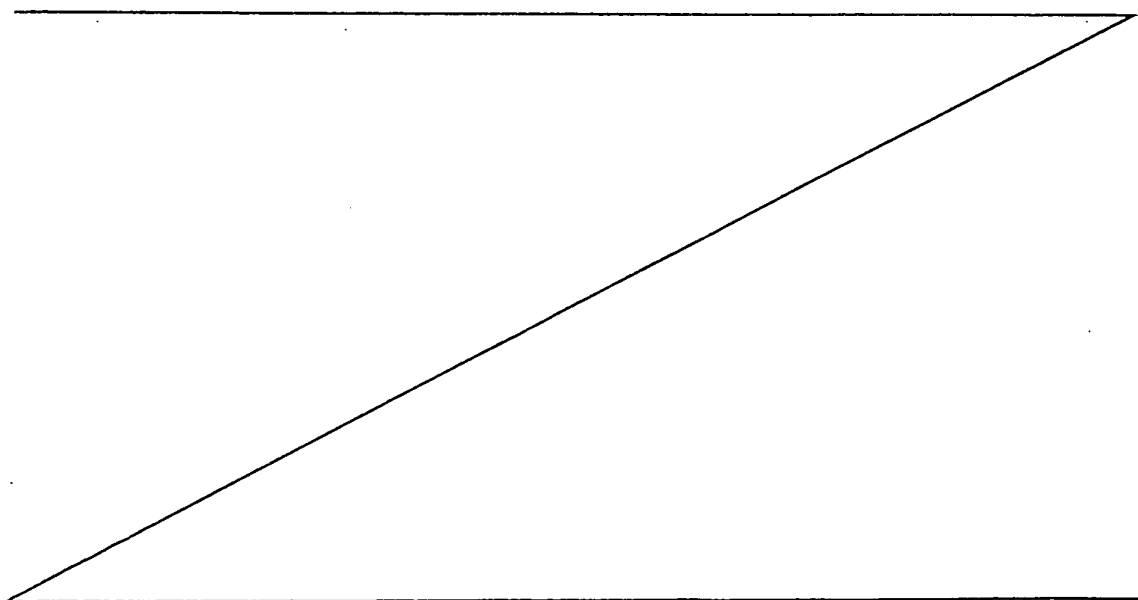
I seguenti valori di emissioni sono stati ottenuti dopo ottimizzazione del rapporto di ricircolo dei gas esausti.

$\text{NO}_x$  : 1.3 g/kwh

Particolato : 0.002 g/kwh

Idrocarburi : 0.25 g/kwh.

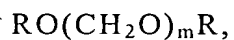
Di nuovo, tali emissioni sono molto ridotte e permettono di superare i limiti più stringenti previsti dalle regolamentazione per i prossimi anni, ad esempio il limite Euro V.



SB

### Rivendicazioni

1. Utilizzo di un prodotto ossigenato liquido, avente un numero di cetano superiore a 50, costituito da uno o più composti scelti fra i poliformali-dialchilici rappresentati dalla formula



dove R è una catena alchilica  $C_nH_{2n+1}$ ,

m è un numero intero uguale o maggiore di 2,

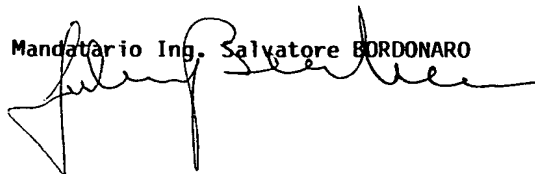
n è un numero intero compreso fra 1 e 10,

quale sostituto del gasolio nei motori diesel.

2. Utilizzo di un prodotto ossigenato liquido come da rivendicazione 1 dove m è uguale o maggiore di 2 e minore o uguale a 6 e n è uguale a 1 o a 2.

SB/p

Il Mandatario Ing. Salvatore BORDONARO



22 NOV. 2002

